ChinaXiv合作期刊

第 51 卷 第 9 期
2015 年 9 月 第1067-1076页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.9
Sep. 2015 pp.1067-1076

SO_4^{2-}对 NiCu 低合金钢在除氧 $NaHCO_3$溶液中腐蚀行为的影响*

卢云飞[1,2] 董俊华[1] 柯 伟[1]

1) 中国科学院金属研究所环境腐蚀中心, 沈阳 110016
2) 武汉第二船舶设计研究所, 武汉 430064

摘 要 采用原位电化学监测技术研究了 SO_4^{2-}对 NiCu 低合金钢在除氧 $NaHCO_3$溶液浸泡过程中腐蚀行为的影响, 并利用 XRD 和 SEM 对浸泡后样品的锈层相结构和表面形貌进行了分析. 结果表明, 与纯 $NaHCO_3$溶液相比, SO_4^{2-}的添加会在浸泡初期加速基体的腐蚀, 在后期抑制保护性腐蚀产物膜的生成, 促使腐蚀模式由未加入 SO_4^{2-}时的预钝化行为向活性溶解转变. 此外, SO_4^{2-}与 HCO_3^-浓度的升高均有助于 $Fe_6(OH)_{12}CO_3$的生成. 样品表面腐蚀产物最终由 α-FeOOH, Fe_3O_4和 $Fe_6(OH)_{12}CO_3$构成, 表面形貌均以均匀腐蚀为主.

关键词 低合金钢, 锈层, HCO_3^-, SO_4^{2-}
中图法分类号 TF777.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)09-1067-10

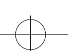
EFFECTS OF SO_4^{2-} ON THE CORROSION BEHAVIOR OF NiCu LOW ALLOY STEEL IN DEAERATED BICARBONATE SOLUTIONS

LU Yunfei [1,2], *DONG Junhua* [1], *KE Wei* [1]
1) Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
2) Wuhan the Second Ship Design and Research Institute, Wuhan 430064
Correspondent: DONG Junhua, professor, Tel: (024)23915912, E-mail: jhdong@imr.ac.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51471175)
Manuscript received 2015-03-10, in revised form 2015-06-28

ABSTRACT High level radioactive waste (HLW) is an extremely dangerous by-product of the global nuclear industry. Due to its intensely radioactive nature and ultra long half-life, HLW has to be safely managed and disposed for thousands of years, isolated from the biosphere. Deep geological repository (DGR) is considered to be the most feasible option worldwide because of its operability, stability, durability, environmental protection and so on. Basically, DGR relies on a multibarrier system and it consists of metallic canisters, backfill materials and a stable geologic formation. Since radionuclides could be moved into the biosphere by action of groundwater, both the geologic formation and backfill materials have to be of very low hydraulic permeability and metal canisters have to be corrosion resistant and prevent contact between the groundwater and the radioactive waste for as long as possible. Low carbon steel has been selected and studied as a candidate canister material in many countries because its long industrial experience, high-strength, low cost and it is less prone to localized corrosion than materials that passivity, but its larger corrosion rate may also set an insuperable barrier for the practical application. Recently, our studies revealed that NiCu low alloy steel is a more promising candidate for the canister material compared with the popular one, low carbon steel, since the former performs a more acceptable corrosion rate without increasing

* 国家自然科学基金资助项目 51471175
收到初稿日期: 2015-03-10, 收到修改稿日期: 2015-06-28
作者简介: 卢云飞, 女, 1987 年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00133

chinaXiv:202303.00572v1



ChinaXiv合作期刊

much cost and has better resistance to localized corrosion in environments with high concentration of Cl^-. In this work, effects of SO_4^{2-}, another ubiquitous species in deep groundwater, on the corrosion behavior of NiCu low alloy steel during immersion in simulated deep groundwater environments were investigated by in situ electrochemical measurements and surface analysis techniques. Results show that the addition of SO_4^{2-} can promote the substrate dissolution during the initial stage of immersion. In the later stage, SO_4^{2-} weakens the protectiveness of formed films and consequently, active dissolution prevails on the electrode surface rather than the prepassivation. Concentrated SO_4^{2-} and HCO_3^- can both promote the formation of $Fe_6(OH)_{12}CO_3$. The main components of corrosion products are α-FeOOH, Fe_3O_4 and $Fe_6(OH)_{12}CO_3$, and uniform corrosion is observed.

KEY WORDS low alloy steel, rust, HCO_3^-, SO_4^{2-}

chinaXiv:202303.00572v1

低碳钢因其发生局部腐蚀倾向较小、制造成本低廉, 是高放废物地质处置罐的候选材料之一[1~4]. 然而与其他候选材料(Cu、钛合金、镍基合金等)相比, 低碳钢腐蚀速率较大[5~7], 服役寿命低, 严重限制其作为高放废物处置罐的候选材料. 为了在不大幅增加成本的情况下提高低碳钢的耐蚀性, 降低其平均腐蚀速率, 合金化处理是一种可行的选择. 由于我国高放废物地质处置预选区深层地下水中普遍存在HCO_3^-, SO_4^{2-}和Cl^-[8], 其中, Cl^-对罐体材料具有很强的侵蚀作用, 易引发局部腐蚀, 会对罐体服役寿命及高放废物的安全处置构成严重威胁. 因此, 合金化处理后的低碳钢首先需要在含Cl^-的环境中表现出较好的耐蚀性. 与低碳钢相比, NiCu低合金钢作为一种海洋环境用钢, 在高Cl^-含量的海水飞溅区及海洋大气环境中都表现出了优异的耐腐蚀性能[9~11]. 因此, 本课题组前期工作[12~16]将NiCu低合金钢作为高放废物处置罐的候选材料, 对其在模拟地下水环境, 含Cl^-和不含Cl^-的除氧$NaHCO_3$溶液中的腐蚀演化行为进行了深入研究, 并与低碳钢在相同溶液环境中的腐蚀行为进行比较. 结果表明, NiCu低合金钢的腐蚀速率远低于低碳钢, 且耐局部腐蚀性能明显提高. 然而, 深层地下水环境中的另一个主要的侵蚀性离子SO_4^{2-}对NiCu低合金钢的腐蚀行为的影响研究尚未见报道. 因此, 本工作主要通过电化学原位监测的方法对NiCu低合金钢在含SO_4^{2-}的模拟地下水溶液中的腐蚀行为进行研究, 以了解SO_4^{2-}对NiCu低合金钢在长期腐蚀进程中腐蚀活化/钝化模式的影响.

1 实验方法

实验采用三电极体系. 研究材料为NiCu低合金钢, 主要化学成分(质量分数, %)为: Ni 3, Cu 0.3, C 0.21, Si 0.21, Mn 0.58, S 0.0036, P 0.017, Fe 余量. 试样尺寸为10 mm × 10 mm × 3 mm, 工作电极的工作面积为100 mm^2, 其余表面用环氧树脂封装. 所有样品都经砂纸逐级打磨至800号, 然后用去离子水冲洗, 乙醇除油, 干燥备用. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为Pt片. 电解质溶液为x mol/L $NaHCO_3$ + y mol/L Na_2SO_4, 其中, x=0.05, 0.10; y=0.02, 0.05, 0.10; pH值为8.33, 采用分析纯试剂和蒸馏水配制.

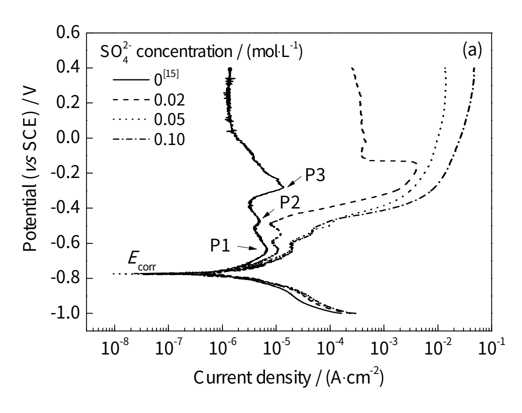
实验前, 预先向盛有电解质溶液的密封电解池中持续通入高纯N_2 (99.999%)以除氧, 同时将试样用相同的电解质溶液在800号砂纸上轻微打磨, 除去表面膜后立即浸入电解池中. 继续通气30 min后开始实验, 并在实验期间采用水封瓶以使高纯N_2始终充满电解池的空隙处. 采用PARSTAT 2273电化学工作站测量试样的极化曲线. 待工作电极开路电位稳定后, 以10 mV/min的扫描速率从−1.0 V极化到0.4 V. 采用HA-151A恒电位仪对工作电极的腐蚀电位进行长期的原位监测. 监测期间, 采用PARSTAT 2273电化学工作站定期测量试样的电化学阻抗谱(EIS), 扫描范围从0.01 Hz到100 kHz. 本工作中所有测量电位均为相对于SCE的电位.

浸泡实验结束后, 取出NiCu低合金钢样品, 在高纯N_2流中吹干并密封保存. 利用Rigaku-D/max 2500 PC X射线衍射仪(XRD)对试样表面生成的腐蚀产物进行分析鉴定. 然后用酸洗液(20 g $(CH_2)_6N_4$+500 mL HCl+500 mL H_2O)将该试样表面的腐蚀产物去除, 采用FEI XL-30FEG型扫描电镜(SEM)观察表面腐蚀形貌.

2 实验结果与讨论

图1a和b分别为NiCu低合金钢在除氧0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中添加不同浓度SO_4^{2-}后的极化曲线. 2条实线分别表示NiCu低合金钢在2种对应空白$NaHCO_3$溶液中的结果[15,16], 在这2种$NaHCO_3$溶液中, NiCu低合金钢的极化行为类似: 阴极极化行为均为析氢反应主导; 阳极极化行为均表现出了从低电位区的活性溶解向高电位区的稳态钝化转变的过程. 期间经历了3个氧化峰, 按峰值电位从低到高, 依次为P1, P2和P3 (对应的电位分别为

ChinaXiv合作期刊



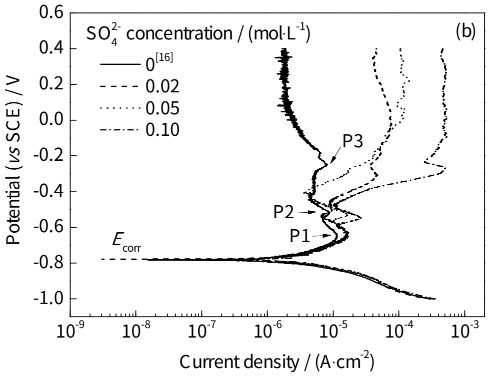


图1 NiCu低合金钢在添加不同浓度SO_4^{2-}的除氧0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中及未添加SO_4^{2-}溶液中[15,16]的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of NiCu low alloy steel in the deaerated 0.05 mol/L (a) and 0.10 mol/L (b) bicarbonate solutions containing different concentrations of SO_4^{2-} and without SO_4^{2-} [15,16] (E_{corr}—corrosion potential, P1—the first oxidation peak, P2—the second oxidation peak, P3—the third oxidation peak)

E_{P1}, E_{P2}和E_{P3}). 根据Dong等[17]在无氧$NaHCO_3$溶液中获得的低碳钢在不同恒电位极化条件下对应的腐蚀产物成分及相应的电位-pH图, 可以判断P1, P2和P3峰分别对应的是Fe→Fe(II)腐蚀产物, Fe(II)腐蚀产物→Fe(II/III)腐蚀产物和Fe(II/III)腐蚀产物→Fe(III)腐蚀产物的转化过程. 首先, 在阳极活化区, 即当扫描电位E位于腐蚀电位E_{corr}和E_{P1}之间时, 电极表面的腐蚀产物主要由前置钝化膜$Fe(OH)_2$构成[18,19]:

$$Fe + H_2O = FeOH^-_{ads} + H^+ \quad (1)$$

$$FeOH^-_{ads} = FeOH_{ads} + e^- \quad (2)$$

$$FeOH_{ads} = FeOH^+ + e^- \quad (3)$$

$$FeOH^+ + OH^- = Fe(OH)_{2(s)} \quad (4)$$

在HCO_3^-的作用下, 电极表面也可能有二价Fe的碳酸盐存在:

$$Fe(OH)_{2(s)} + HCO_3^- \rightarrow FeCO_{3(s)} + H_2O + OH^- \quad (5)$$

$$2Fe(OH)_{2(s)} + HCO_3^- \rightarrow Fe_2(OH)_2CO_{3(s)} + H_2O + OH^- \quad (6)$$

随着扫描电位继续正移, 前置钝化膜的保护性增强. 当$E>E_{P1}$后, 腐蚀电流密度降低. 然后, 在E_{P2}附近, Fe(II)产物开始向Fe(II/III)腐蚀产物转化:

$$3Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 2H_2O + 2H^+ + 2e^- \quad (7)$$

$$3FeCO_{3(s)} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e^- \quad (8)$$

$$6Fe^{2+} + HCO_3^- + 12H_2O \rightarrow Fe_6(OH)_{12}CO_{3(s)} + 13H^+ + 2e^- \quad (9)$$

其中, Fe_3O_4可以在钝化膜中稳定存在, 是钝化膜的有效作用成分; 与Fe_3O_4相比, $Fe_6(OH)_{12}CO_3$较不稳定, 容易氧化成Fe(III)腐蚀产物. 最后, 在E_{P3}附近, Fe(II/III)产物向Fe(III)腐蚀产物转化[16]:

$$Fe_6(OH)_{12}CO_{3(s)} \rightarrow 6FeOOH_{(s)} + HCO_3^- + 5H^+ + 4e^- \quad (10)$$

在这2种$NaHCO_3$溶液中添加不同浓度SO_4^{2-}之后, 试样极化曲线的E_{corr}及阴极部分变化不大, 而阳极部分差别明显. 首先, SO_4^{2-}的添加使得阳极极化曲线整体右移, 即阳极腐蚀电流密度整体增大. 其次, 加入的SO_4^{2-}改变了试样的阳极极化行为, 尤其是在高电位区间. 在较低浓度(0.05 mol/L)的$NaHCO_3$溶液中, 如图1a所示, 当SO_4^{2-}的加入量为0.02 mol/L时, 试样的阳极极化行为在经历了活性溶解、P1和P2峰之后, 在E=–0.49 V时出现了腐蚀电流密度急剧增加的现象, 随后在E=–0.144 V时, 又出现了二次钝化的现象, 钝化电流密度最终稳定在0.3 mA/cm^{2}左右. 当SO_4^{2-}的加入量≥0.05 mol/L时, 试样的阳极极化行为不再出现明显的钝化特征, 在经历了电流密度持续增加的活性溶解区间后, 在高电位区试样表现出极限扩散的特征, 且扩散电流密度随SO_4^{2-}加入量的增加而增大. 在较高浓度(0.10 mol/L)的$NaHCO_3$溶液中, 如图1b所示, SO_4^{2-}对阳极极化曲线的影响减弱. 在低电位区, 试样在添加了不同浓度SO_4^{2-}溶液中的阳极极化行为仍都在活化区之后经历了P1和P2峰. 在高电位区, 阳极极化行为出现了与空白$NaHCO_3$溶液中不同的特征: 极化曲线在P2峰之后都相继出现了一个腐蚀电流密度快速增加的阶段, 随着扫描电位的进一步正移, 也没有发生二次钝化, 最终试样表现为明显的极限扩散行为. 试样在添加了0.02, 0.05和0.10 mol/L SO_4^{2-}的溶液中的极限扩散电流密度分别稳定在43.6, 107.7和480.3 μA/cm^{2}左右. 以上结果表明, 在$NaHCO_3$溶液中加入SO_4^{2-}对电极表面钝化膜的生成有抑制作用, 且随SO_4^{2-}浓度的增加而愈明显. 在较低浓度的$NaHCO_3$溶液中, 高浓度SO_4^{2-}的加

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊

入可以阻碍钝化膜在基体表面的形成, 使电极腐蚀模式始终保持为活性溶解; 在较高浓度的$NaHCO_3$溶液中, SO_4^{2-}的加入可以破坏电极表面产物膜的保护性, 使腐蚀电流密度增大.

由于SO_4^{2-}对钝化膜的破坏作用在高浓度时更加明显, 因此, 选用添加0.10 mol/L Na_2SO_4的0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$这2种溶液来研究NiCu低合金钢在浸泡过程中的腐蚀行为演化. 图2a和b中的实线分别表示试样在这2种实验溶液中的开路电位随浸泡时间的变化曲线, 虚线则是试样在对应空白$NaHCO_3$溶液[15,16]中开路电位的演化结果. 可以看出, 所有开路电位随时间变化曲线都大致经历3个阶段: 第一阶段, 缓慢上升; 第二阶段, 迅速正移; 第三阶段, 波动变化后终趋于稳定. 无SO_4^{2-}添加时, 随溶液中$NaHCO_3$浓度从0.05 mol/L增加到0.10 mol/L, 第一阶段持续时间明显缩短(从40 d变为25 d), 第三阶段的稳定电位也从−0.40 V提高到了−0.28 V. 结合相应极化曲线可知, 二者最终都处于预钝化区, 并随$NaHCO_3$浓度的提高, 电极表面产物膜保护性越好. 加入SO_4^{2-}虽然对初始开路电位几乎没有影响, 但给后续演化过程带来了2个明显的变化. 首先, 与未加入SO_4^{2-}相比, 第一阶段持续时间明显缩短. 根据Bockris等[18]的研究, 在Fe溶解成Fe^{2+}的过程中, $FeOH_{ads}$会以中间产物的形式存在. 当溶液中含有HCO_3^-时, 它可以直接与$FeOH_{ads}$反应, 促进基体溶解[19,20]:

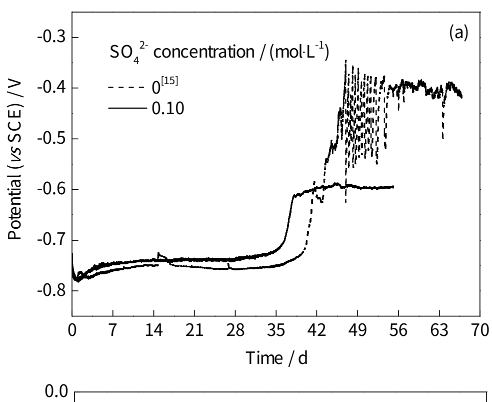
$$FeOH_{ads} + HCO_3^- = FeHCO_3^+ + OH^- + e^- \quad (11)$$

$$FeHCO_3^+ + HCO_3^- = Fe(CO_3)_2^{2-} + 2H^+ \quad (12)$$

其中, $FeHCO_3^+$和$Fe(CO_3)_2^{2-}$都是可溶性物质, 它们会进一步电离出Fe^{2+}. 当溶液中同时含有SO_4^{2-}时, 它也可以与$FeOH_{ads}$发生反应:

$$FeOH_{ads} + SO_4^{2-} = FeSO_{4\,ads} + OH^- + e^- \quad (13)$$

生成的$FeSO_{4\,ads}$也会进一步转化为Fe^{2+}. 因此, SO_4^{2-}的添加可以在浸泡初期促进基体的腐蚀, 使得电极表面有更多的腐蚀产物沉积, 并与金属基体构成电偶对, 进一步拉动开路电位正移, 使第二阶段更早发生. 另一个变化是, 0.10 mol/L SO_4^{2-}的加入使得试样在0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中的开路电位都最终稳定在−0.59 V左右, 远低于其在相应空白$NaHCO_3$溶液[15,16]中的值. 结合相应极化曲线(图1)可以判断, 在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中, 开路电位最终稳定于活化区, 即电极表面的腐蚀行为以基体活性溶解为主; 在0.1 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中, 开路电位最终稳定于E_{P1}和E_{P2}之间, 电极表面处于预钝化状态. 可见, SO_4^{2-}的添加对钝化膜的生成有抑制作用, 且在较低浓度$NaHCO_3$溶液中尤为明显.



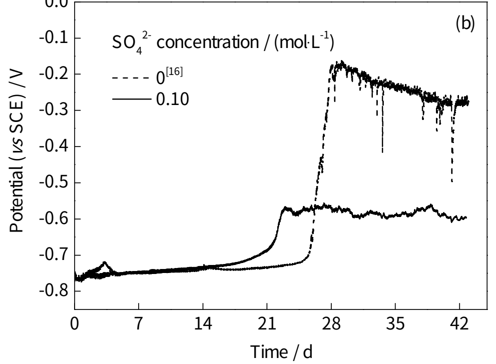


图2 NiCu低合金钢在添加了0.10 mol/L SO_4^{2-}的除氧0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中及未添加SO_4^{2-}溶液中[15,16]的开路电位随浸泡时间的变化曲线

Fig.2 Evolution curves of open circuit potential of NiCu low alloy steel in the deaerated 0.05 mol/L (a) and 0.10 mol/L (b) bicarbonate solutions with or without[15,16] 0.10 mol/L SO_4^{2-}

为了进一步研究NiCu低合金钢在浸泡过程中的腐蚀行为, 对其进行了原位EIS监测. 在浸泡的第二阶段, 由于试样开路电位快速正移, 即电极表面状态发生急剧变化, 不满足“稳定性条件”[21], 因此该阶段未做测量. 图3是试样在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡第一和第三阶段的EIS结果.

从图3a可以看出, 浸泡1 d后的Bode相角图为一个宽大且对称的相角峰, 峰值约为69°, 峰值频率在4.6 Hz附近. 在低频端(10 mHz附近), 相角图呈现出轻微上扬的趋势. 从Bode模值图(图3b)中看出, 浸泡1 d后的低频阻抗R_{LF}表现为最大值, 约为5300 Ω·cm². 随着浸泡时间的延长, 相角峰仍保持对称, 且逐步向低频方向移动(图3a), 峰值变化不大. 浸泡32 d后, 峰值频率已右移到0.03 Hz左右, 峰值约为72°. R_{LF}随时间延长而逐步降低(图3b), 浸泡32 d后的R_{LF}仅约为630 Ω·cm². 高频(1 kHz)阻抗R_{HF}

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊

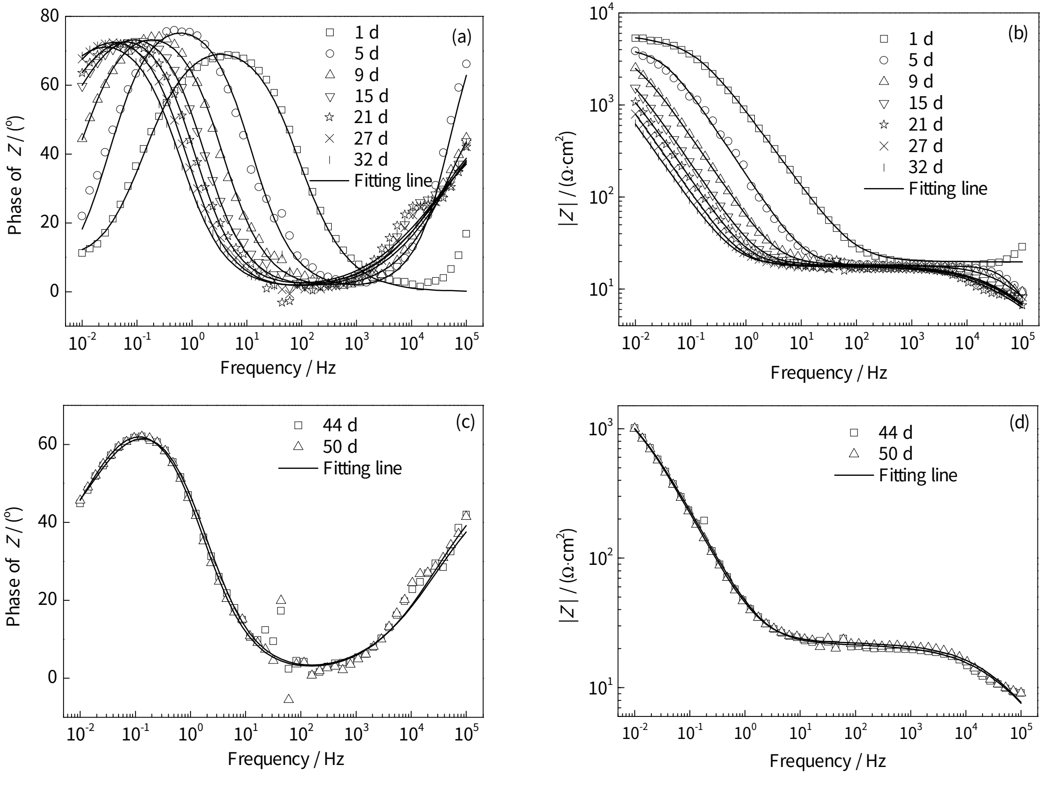


图3 NiCu低合金钢在添加了0.10 mol/L SO_4^{2-}的除氧0.05 mol/L $NaHCO_3$溶液中浸泡第一和第三阶段的电化学阻抗谱(EIS)

Fig.3 Bode phase plots (a, c) and Bode impedance plots (b, d) of NiCu low alloy steel for the first (a, b) and third (c, d) stages in the deaerated 0.05 mol/L bicarbonate solution containing 0.10 mol/L SO_4^{2-}

则变化不大, 在16~20 Ω·cm²范围内波动. 在经历了开路电位快速上升的第二阶段之后, 试样的开路电位在第三阶段最终得到稳定. 相应地, 从图3c和d也可以看出, 试样第三阶段后期的EIS重合. 与第一阶段中类似, 第三阶段的EIS (图3c)除高频相移外, 仅在低频段表现出一个对称的相角峰, 但峰值频率稍向高频方向移动, 约为0.13 Hz, 峰值约为62°. 如图3d所示, R_{LF}也有所升高, 约为1000 Ω·cm². 这说明浸泡后期电极表面沉积的腐蚀产物不具有钝态性质, 电极表面仍保持活性溶解状态.

试样在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡第一和第三阶段的EIS结果如图4所示. 可见, 浸泡1 d后的Bode相角图(图4a)同样为一个宽大且对称的相角峰, 峰值大小约为70°, 峰值频率在6.3 Hz附近, 且低频端(10 mHz附近)同样呈现出轻微上扬的趋势. 随浸泡时间的延长, 相角峰逐步向低频方向移动. 浸泡14 d后, 相角图在低频段开始表现为一个不对称的相角峰. 这一般是由2个峰的叠加所致, 说明与0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4不同, 在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡第一阶段后期, 电极表面所生成的腐蚀产物很有可能已经起到障碍层的作用. 从模值图结果(图4b)来看, 浸泡1 d后的R_{LF}约为2887 Ω·cm², 而4 d后R_{LF}有所增加, 在此之后, R_{LF}随浸泡时间的延长而逐渐降低, 20 d时约为1203 Ω·cm². R_{HF}在浸泡过程中变化不大, 在14~17 Ω·cm²范围内波动. 随着电极表面状态在第三阶段得到稳定, 阻抗谱也在第三阶段出现了部分重合的现象, 如图4c和d所示. 与第一阶段后期结果类似, 第三阶段相角图均在低频段表现为一个不对称的相角峰(图4c). 从图4d来看, 第三阶段R_{LF}的变化范围介于813~1158 Ω·cm²之间.

一般来说, 除高频相移外, Bode相角图中表现出来的峰值个数就对应着时间常数的个数[21], 因此根据图3和4的结果, 选用了如图5所示的2种等效电路对阻抗谱进行拟合. 图5a的电路用来拟合仅表现出了一个时间常数的EIS, 即包括试样在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中测得的所有阻抗数据以及在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡前8 d的阻抗数据. 其中, Q_{HF}表示高频电容, R_e表示溶液电阻, Q_{dl}代表双电层电容, R_{ct}表示电荷转移电阻. 此外, Sherar等[22]的工作表明, 将Warburg阻抗与电荷转移电阻串联

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊

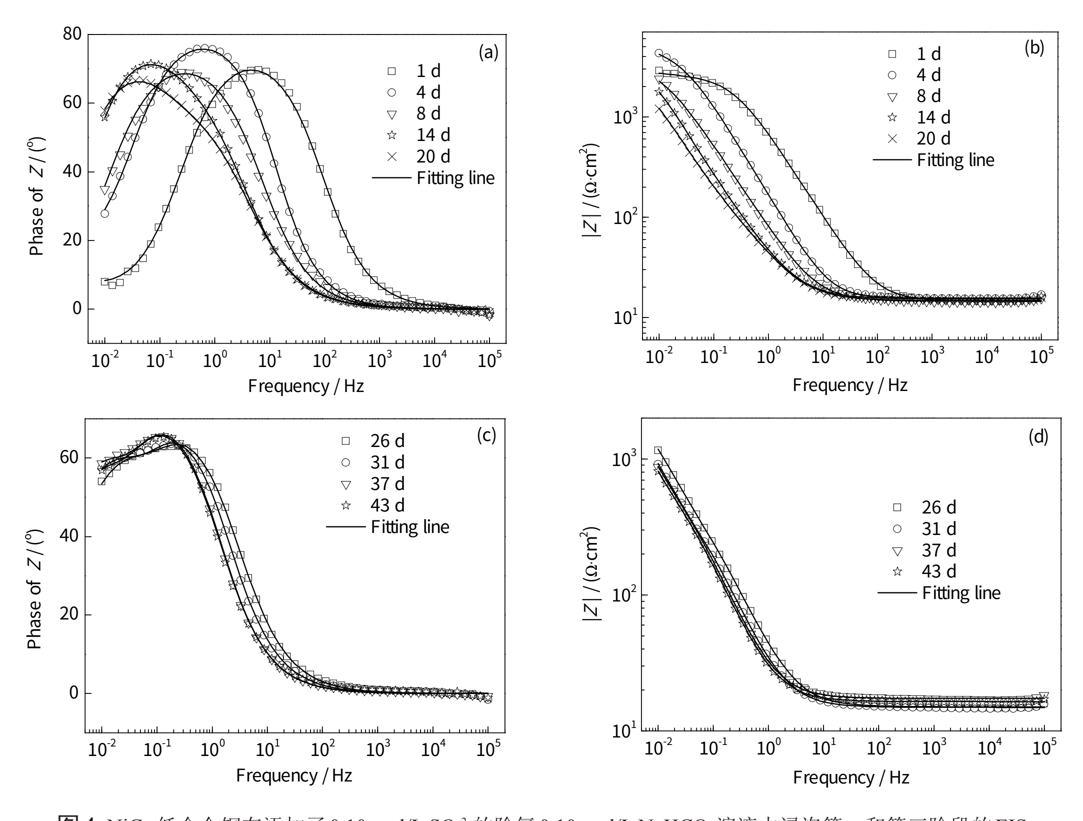
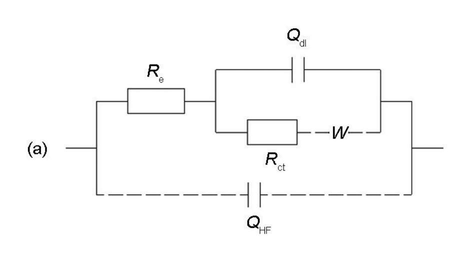


图4 NiCu低合金钢在添加了0.10 mol/L SO_4^{2-}的除氧0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中浸泡第一和第三阶段的EIS

Fig.4 Bode phase plots (a, c) and Bode impedance plots (b, d) of NiCu low alloy steel for the first (a, b) and third (c, d) stages in the deaerated 0.10 mol/L bicarbonate solution containing 0.10 mol/L SO_4^{2-}



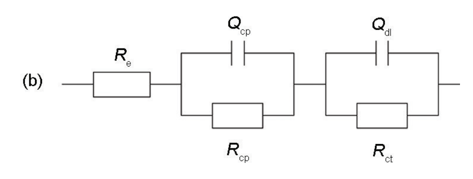


图5 等效电路示意图

Fig.5 Equivalent circuits for fitting the EIS data measured in the 0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 (a) and 0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 (b) solutions (Q_{HF}—capacitance caused by high frequency phase shift, R_e—electrolyte resistance, Q_{dl}—double layer capacitance, R_{ct}—charge transfer resistance, W—Warburg impedance, Q_{cp}—capacitance of precipitated corrosion products layer, R_{cp}—resistance of precipitated corrosion products layer)

能够提高阻抗数据在低频段的拟合精度，并在一定程度上反应腐蚀产物膜对离子传输过程的阻碍作用，因此图5a中也选用了Warburg阻抗，并用W表示. 由于W和Q_{HF}仅在部分阻抗谱拟合中用到，因此将其用虚线连接. 图5b则用来拟合测得了2个时间常数的阻抗谱，即试样在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡14 d的阻抗数据. 其中，Q_{cp}和R_{cp}分别表示腐蚀产物沉积层的电容和电阻. 对于图5中的常相位角元件(CPE)，即Q_{HF}，Q_{dl}和Q_{cp}，它们的阻抗Z_Q是角频率ω的函数:

$$Z_Q=\left[Y_0\left(j\omega\right)^n\right]^{-1} \tag{14}$$

式中，$j=\sqrt{-1}$. 因此等效元件Q有2个参数: 一个是Y_0，其量纲为$S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$；另一个是n，无量纲的指数，且$-1\leqslant n\leqslant 1$. 依据n值的不同，CPE可分别代表电感(n=−1)，电阻(n=0)，Warburg阻抗(n=0.5)和纯电容(n=1). 具体拟合结果分别列于表1和2中. R_{ct}随浸泡时间的变化曲线如图6所示，虚线给出了R_{ct}在相应纯$NaHCO_3$溶液中的变化[15,16].

从表1中可以看出，试样在0.05 mol/L $NaHCO_3$ +0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡的第一阶段，即前32 d，R_e在18 $\Omega\cdot cm^2$左右波动. R_{ct}先降低后增加，这与相应空白$NaHCO_3$溶液中的变化趋势一致(图6a). 早期浸泡过程中，阴离子的侵入导致极化作用

ChinaXiv合作期刊

逐渐增强, R_{ct}降低, 腐蚀过程越来越易进行, 而随着腐蚀产物的逐渐沉积, 腐蚀过程受到抑制, R_{ct}又有所增大. 此外, n_{dl}在第一阶段均保持在0.8以上, $Y_{0,dl}$则随时间延长而增加, 说明该阶段内, 双电层界面保持良好的电容特性, 且电容随腐蚀过程的进行及腐蚀产物的沉积而逐步增大[21]. 在第三阶段, 即44和50 d后, R_e变化不大, n_{dl}仍保持在0.8以上, 而$Y_{0,dl}$和R_{ct}小于32 d的值. 这说明在第三阶段, 试样表面沉积的腐蚀产物不能有效阻碍腐蚀过程, 反而可以通过与金属基体构成电偶对等形式, 加速腐蚀过程的进行, 使试样腐蚀速率增大. 此外, 与空白$NaHCO_3$溶液相比, 添加0.10 mol/L SO_4^{2-}后, 第三阶段的R_{ct}降低, 腐蚀过程受到明显促进. 如表2和图6b所示, 在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4

表1 NiCu低合金钢在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中的EIS拟合结果

Table 1 Fitted results for EIS data measured in the deaerated 0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 solution

Time d	$Y_{0,HF}$ $S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{HF}	R_e $\Omega\cdot cm^2$	$Y_{0,dl}$ $S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} $\Omega\cdot cm^2$	$Y_{0,W}$ $S\cdot s^{0.5}\cdot cm^{-2}$
1	–	–	18.24	0.0002459	0.8338	5188	0.006392
5	1.728×10^{-7}	1	17.84	0.0010690	0.9170	4126	–
9	3.684×10^{-6}	0.7569	18.38	0.0032880	0.8994	3830	0.012470
15	2.367×10^{-5}	0.6325	18.28	0.0065300	0.9053	3072	0.003444
21	4.490×10^{-5}	0.5914	17.97	0.0097040	0.9041	2590	0.003690
27	1.906×10^{-5}	0.6445	17.49	0.0138600	0.8896	3648	0.010770
32	3.000×10^{-5}	0.6158	17.92	0.0174700	0.8708	4204	–
44	3.243×10^{-5}	0.6009	21.60	0.0060670	0.8241	1339	0.006091
50	2.503×10^{-5}	0.6203	22.26	0.0064910	0.8261	1486	0.007765

Note: $Y_{0,HF}$ and n_{HF}—fitted parameters used to define the impedance of constant phase element (CPE) Q_{HF} via Eq.(1); $Y_{0,dl}$ and n_{dl}—fitted parameters of Q_{dl}; $Y_{0,W}$—fitted parameter of W

表2 NiCu低合金钢在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中的EIS拟合结果

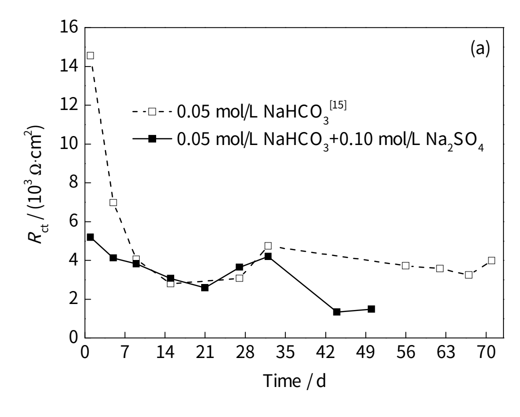
Table 2 Fitted results for EIS data measured in the deaerated 0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 solution

Time d	R_e $\Omega\cdot cm^2$	$Y_{0,cp}$ $S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{cp}	R_{cp} $\Omega\cdot cm^2$	$Y_{0,dl}$ $S\cdot s^n\cdot cm^{-2}$	n_{dl}	R_{ct} $\Omega\cdot cm^2$	$Y_{0,W}$ $S\cdot s^{0.5}\cdot cm^{-2}$
1	14.58	–	–	–	0.0002781	0.8658	2538	0.012750
4	15.66	–	–	–	0.0011160	0.9163	4236	0.003927
8	14.58	–	–	–	0.0027680	0.8409	3408	–
14	15.32	0.02028	0.6764	27.89	0.0059360	0.9072	4110	–
20	14.72	0.01620	0.6958	41.75	0.0083580	0.8713	3752	–
26	15.05	0.02627	0.9692	55.75	0.0071720	0.8090	3780	–
31	14.89	0.02941	0.9916	65.46	0.0099230	0.8147	4038	–
37	17.34	0.03457	1	107.80	0.0114000	0.8218	5219	–
43	16.42	0.03906	1	104.70	0.0121500	0.8159	4094	–

Note: $Y_{0,cp}$ and n_{cp}—fitted parameters of Q_{cp}

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊



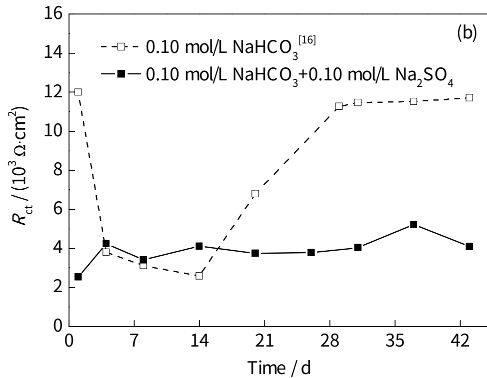


图 6 NiCu低合金钢在添加了0.10 mol/L SO_4^{2-}的除氧0.05和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中及未添加SO_4^{2-}溶液中[15,16]的R_{ct}拟合结果随浸泡时间的演化曲线

Fig.6 Evolution of the R_{ct} obtained from EIS data as a function of immersion time in the deaerated 0.05 mol/L (a) and 0.10 mol/L (b) bicarbonate solutions with or without[15,16] 0.10 mol/L SO_4^{2-}

溶液中也观察到了第三阶段R_{ct}远小于其在相应空白$NaHCO_3$溶液中的现象. 但不同的是, 试样在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中第一阶段后期(14 d以后), 阻抗谱显示除Q_{dl}和R_{ct}外, 还有另一组电容和电阻Q_{cp}和R_{cp}存在. 随时间的延长, R_{cp}, n_{cp}和$Y_{0,cp}$均逐渐增加; 第三阶段的R_{ct}与第一阶段相比并未降低, $Y_{0,dl}$也有所增加. 综合对比极化曲线结果表明, $NaHCO_3$浓度从0.05 mol/L增加到0.10 mol/L有利于钝性腐蚀产物膜的形成, 使产物膜由疏松向致密过渡, 从而对侵蚀性离子的入侵起到一定的阻碍作用.

图7为NiCu低合金钢在浸泡结束后产物的XRD谱. 可以看出, NiCu低合金钢在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4和0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中的腐蚀产物均主要由α-FeOOH, Fe_3O_4和$Fe_6(OH)_{12}CO_3$构成. 其中在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中, Fe_3O_4的衍射峰较强, $Fe_6(OH)_{12}CO_3$的衍射峰较弱; 而

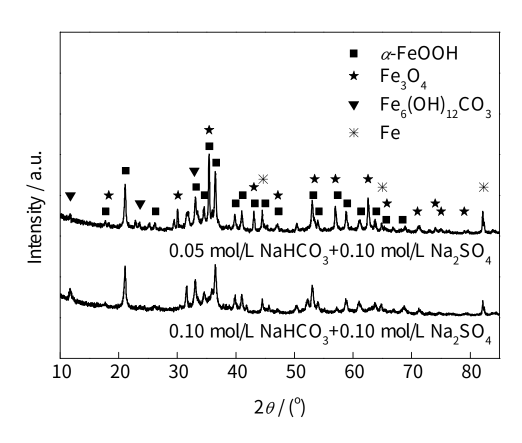


图 7 NiCu低合金钢在实验溶液中浸泡结束后产物的XRD谱

Fig.7 XRD spectra of the surface layer of NiCu low alloy steel after immersion tests

在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中, Fe_3O_4的衍射峰弱, $Fe_6(OH)_{12}CO_3$的衍射峰较强. 这说明增加HCO_3^-浓度促进了$Fe_6(OH)_{12}CO_3$生成[23~25]. 与空白$NaHCO_3$[15,16]溶液中的结果相比, 可以发现, 添加SO_4^{2-}对于$Fe_6(OH)_{12}CO_3$的形成也有促进作用. 这是因为SO_4^{2-}加速基体溶解, 生成更多Fe^{2+}(反应(13)), 使$Fe_6(OH)_{12}CO_3$的转化量增多(反应(9)).

浸泡实验结束后的NiCu低合金钢样品去除表面腐蚀产物后的表面腐蚀形貌如图8所示. 从图8a和b可以看出, 试样在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡56 d后, 表面形貌基本以均匀腐蚀形貌为主, 与空白$NaHCO_3$溶液中的结果相比, 试样表面高低起伏较为明显, 但腐蚀坑的数量明显减少且尺寸减小. 从图8c可以看出, 在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中浸泡43 d后, 试样表面较平整, 表面形貌同样以均匀腐蚀形貌为主, 未观察到明显的点蚀坑. 仅在高倍下, 可以观察到细小腐蚀坑, 如图8d所示. 也即在0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中, 试样表面在长期浸泡后, 表面虽然有保护性的腐蚀产物膜生成, 但腐蚀模式仍以均匀腐蚀为主.

从上述讨论可以看出, 在腐蚀初期, HCO_3^-和SO_4^{2-}都可以促进基体的腐蚀(反应(11)~(13)). 而对于后期钝化膜的形成, HCO_3^-有促进作用[19,20], SO_4^{2-}则会起到抑制作用, 两者之间存在竞争. 由于SO_4^{2-}电负性较大, 易在电极表面位置吸附, 从而使得HCO_3^-无法大量聚集, 不利于钝化膜的生成. 在0.05 mol/L $NaHCO_3$溶液中加入0.10 mol/L SO_4^{2-}后, 电极表面始终处于活性溶解状态, 腐蚀速率较大. 而当HCO_3^-浓度较高(0.10 mol/L $NaHCO_3$)时, SO_4^{2-}

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊

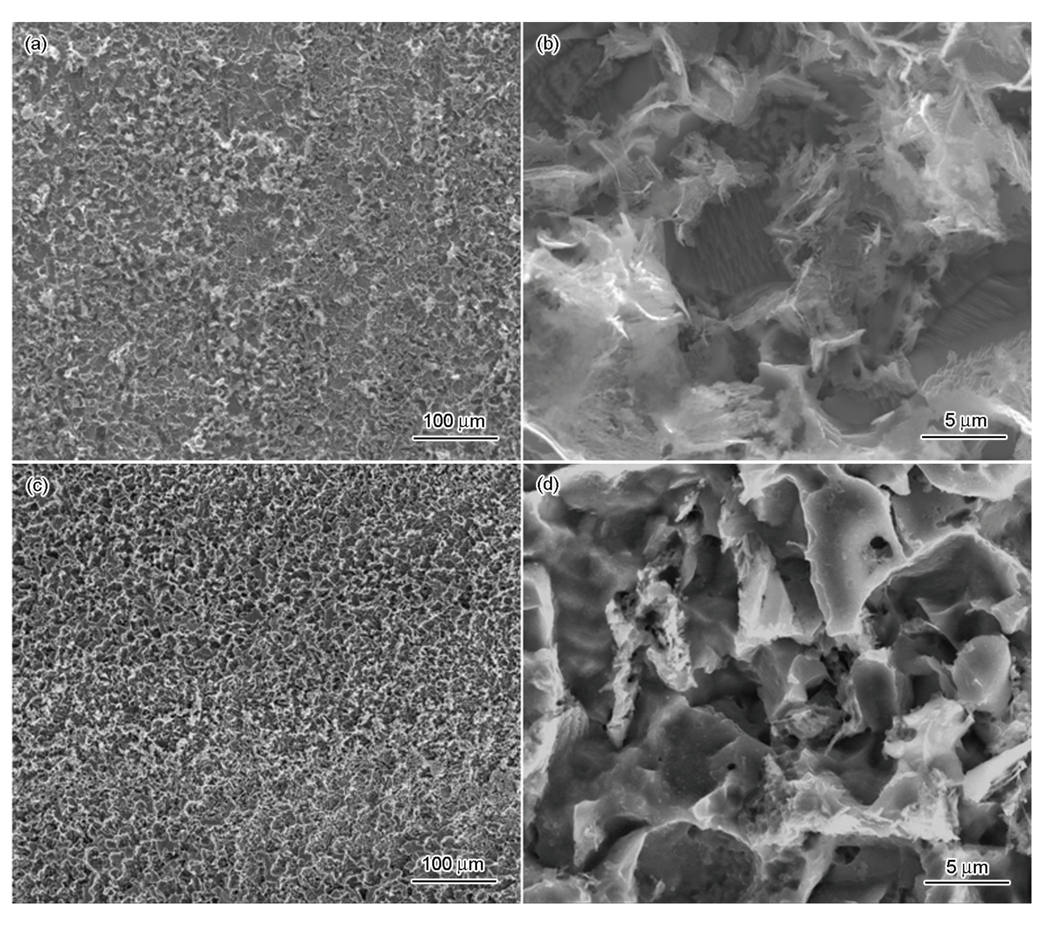


图8 NiCu低合金钢在0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4和0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4溶液中长期浸泡实验后去除表面锈层的表面腐蚀形貌

Fig.8 Low (a, c) and high (b, d) magnified surface morphologies of low alloy steel after immersion tests in 0.05 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 solution for 56 d (a, b) and 0.10 mol/L $NaHCO_3$+0.10 mol/L Na_2SO_4 solution for 43 d (c, d)

的破坏作用受到抑制, 但与空白$NaHCO_3$溶液相比, 腐蚀速率还是显著增加. 因此, 在这2种溶液中, 浸泡结束后的试样表面均以均匀腐蚀形貌为主.

3 结论

(1) NiCu低合金钢在除氧的0.05 mol/L和0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中浸泡初期, 与空白$NaHCO_3$溶液中的结果相比, 添加0.10 mol/L SO_4^{2-}会加速NiCu低合金钢在$NaHCO_3$溶液中的腐蚀.

(2) 浸泡后期, 添加的0.10 mol/L SO_4^{2-}阻碍NiCu低合金钢表面钝化膜的生成, 在0.05 mol/L $NaHCO_3$溶液中, 电极表面长期处于活性溶解状态, 腐蚀速率较大; 在0.10 mol/L $NaHCO_3$溶液中, 电极表面腐蚀产物保护性减弱, 腐蚀速率增加.

(3) 浸泡实验后, 试样表面腐蚀产物均主要由α-FeOOH, Fe_3O_4和$Fe_6(OH)_{12}CO_3$构成, SO_4^{2-}与HCO_3^-浓度的升高均有助于$Fe_6(OH)_{12}CO_3$的生成. 表面形貌仍以均匀腐蚀形貌为主.

参考文献

[1] Taniguchi N, Suzuki H, Kawasaki M, Naito M, Kobayashi M, Takahashi R, Asano H. *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 117

[2] Kursten B, Druyts F, Macdonald D D, Smart N R, Gens R, Wang L, Weetjens E, Govaerts J, *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 91

[3] Macdonald D D, Urquidi-Macdonald M, Engelhardt G R, Azizi O, Saleh A, Almazooqi A, Rosas-Camacho O. *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 98

[4] Féron D, Crusset D, Gras J M. *J Nucl Mater*, 2008; 379: 16

[5] Bennett D G, Gens R. *J Nucl Mater*, 2008; 379 : 1

[6] King F, Padovani C. *Corros Eng Sci Technol*, 2011; 46: 82

[7] King F. *Corrosion*, 2013; 69: 986

[8] Guo Y H, Wang J, Lv C H, Liu S F, Zhong Z H. *Earth Sci Front*, 2005; 12(Suppl): 117
(郭永海, 王 驹, 吕川河, 刘淑芬, 钟自华. 地学前缘, 2005; 12(特刊): 117)

[9] Cao G L, Li G M, Chen S, Chang W S, Chen X Q. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 145
(曹国良, 李国明, 陈 珊, 常万顺, 陈学群. 金属学报, 2011; 47: 145)

chinaXiv:202303.00572v1

ChinaXiv合作期刊

[10] Matsushima I, Translated by Jing Y K. *Low-Alloy Corrosion Resistant Steels: A History of Development, Application and Research*. Beijing: Metallurgic Industry Press, 2004: 100
(松岛 岩著, 靳裕康译. 低合金耐蚀钢——开发、发展及研究. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 100)

[11] Kihira H, Kimura M. *Corrosion*, 2011; 67: 1

[12] Yang J F, Dong J H, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1321
(阳靖峰, 董俊华, 柯 伟. 金属学报, 2011; 47: 1321)

[13] Wen H L, Dong J H, Ke W, Chen W J, Yang J F, Chen N. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 275
(文怀梁, 董俊华, 柯 伟, 陈文娟, 阳靖峰, 陈 楠. 金属学报, 2014; 50: 275)

[14] Lu Y F, Yang J F, Dong J H, Ke W. *Acta Metall Sin*, 2015; 51: 440
(卢云飞, 阳靖峰, 董俊华, 柯 伟. 金属学报, 2015; 51: 440)

[15] Lu Y F, Dong J H, Ke W. *J Mater Sci Technol*, accepted.

[16] Lu Y F, Dong J H, Ke W. *J Mater Sci Technol*, doi:10.1016/j.jmst.2014.10.013

[17] Dong J H, Nishimura T, Kodama T. *MRS Symp Process*, 2002; 713: 105

[18] Bockris J O M, Drazic D, Despic A R. *Electrochim Acta*, 1961; 4: 325

[19] Davies D H, Burstein G T. *Corrosion*, 1980; 36: 416

[20] Burstein G T, Davies D H. *Corros Sci*, 1980; 20: 1143

[21] Cao C N, Zhang J Q. *Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 2002: 135
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 135)

[22] Sherar B W A, Keech P G, Qin Z, King F, Shoesmith D W. *Corrosion*, 2010; 66: 045001-1

[23] Genin J M R, Bourrie G, Trolard F, Abdelmoula M, Jaffrezic A, Refait P, Maitre V, Humbert B, Herbillon A. *Environ Sci Technol*, 1988; 32: 1058

[24] Larroumet D, Greenfield D, Akid R, Yarwood J. *J Raman Spectrosc*, 2008; 39: 1740

[25] Drissi S H, Refait P, Abdelmoula M, Genin J M R. *Corros Sci*, 1995; 37: 2025

(责任编辑:肖素红)

chinaXiv:202303.00572v1

